

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-6277

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月12日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 8 0			
15/04	1 1 1			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-140362

(22) 出願日 平成6年(1994) 6月22日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大柴 武雄

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 武居 良明

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、高速での画像形成が可能であり、かつ長期に亘る反復像形成で疲労劣化がなく、高画質が安定して得られ、特に赤画像を含む原稿の再現性に優れた画像形成方法を提供することにある。

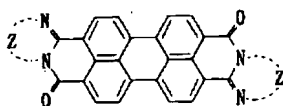
【構成】 特定構造Cu-K α 線に対するX線回折スペクトルのブラッグ角 2θ が $6.3\pm 0.3^\circ$ 、 $12.4\pm 0.2^\circ$ 、 $25.3\pm 0.2^\circ$ 及び $27.1\pm 0.2^\circ$ にピークを有すると共に、 $12.4\pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.65° 以上であり、かつ $11.5\pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有していない結晶構造のペリレン顔料を電荷発生物質として含有する感光層を有する感光体が用いられ、該感光体上に680nm以下の波長成分を主成分とし、750nmの長波長光成分が10%以下にカットされた像露光を施して画像形成を行う画像形成方法。

1

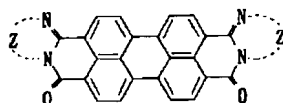
【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持上に少なくとも下記一般式〔I〕及び／又は一般式〔II〕で表され、かつCu-K α 線に対するX線回折スペクトルのブラッグ角 2θ が $6.3\pm 0.3^\circ$ 、 $12.4\pm 0.2^\circ$ 、 $25.3\pm 0.2^\circ$ 及び $27.1\pm 0.2^\circ$ にピークを有すると共に、 $12.4\pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.65° 以上であり、かつ $11.5\pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有していない結晶型を有するペリレン顔料を電荷発生物質として含有する感光層を設*

一般式〔I〕



一般式〔II〕



(式中Zは置換もしくは無置換の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項2】 前記カットフィルターの600nmにおける分光透過率が80%以上であり、680nmにおける分光透過率が50%以下であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記カットフィルターの750nmにおける分光透過率が10%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は選択された特定の電荷発生物質を含む有機感光体を用いると共に、特に制限された波長域の光を用いて像露光を施す画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にカーンソン法による電子写真画像形成は、帯電器により感光体表面に一様な帯電を付与した後、例えばハロゲンランプ、蛍光灯等の光源光を原稿画像に照射して得た反射光を露光し、像様に電荷を消去して静電潜像を形成し、該潜像をトナー現像し、得られたトナー像を紙等の転写材に転写、定着して行われる。

【0003】近時、複写機等の普及に伴い高速化が要請され、そのためには高感度感光体の開発、特に高感度電荷発生物質の開発が必要とされている。このような電荷発生物質は通常光吸収効率が大きく高感度特性を発揮するため、光吸収波長域がブロードとされ、赤色部(600~700nm)又はそれ以上の赤外部に及ぶものが多い。

【0004】ところが複写機等による通常の画像形成では、カラー原稿等の色彩画像は別として、黒、赤、青等※50

2

*けて成る感光体上に一様な帯電を付与した後、600nmにおける分光透過率が50%以上であり、680nmにおける分光透過率が50%以下であるフィルターを用いて光源光又は光源光と原稿画像に照射して得た反射光の長波長成分をカットして得た光を用いて像露光を施し、前記感光体上に静電潜像を形成する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

【化1】

※の原稿が大半であり、露光光が600nm以上の波長成分を多く含むと、原稿中の赤色部が複写画像中で欠落すると云う問題を生ずる。そのため従来、像露光の光路中にいわゆる赤外カットフィルターが設けられている。

【0005】この赤外カットフィルターの使用により、感光体本来の感度特性はその分制限を受けるが、それでもなお前記複写機等の高速化に対応できる高感度の感光体の開発、特に電荷発生物質の開発が必要不可欠とされている。

【0006】更には、複写機等において前記帯電、露光、現像、転写の工程を多数回繰り返して多数枚のコピーを高速で形成するケースが多く、その際の感光体の高耐久性が要請されている。

【0007】従来、高感度特性を有する感光体として、例えば特開平2-201376号公報及び特開平2-306250号公報等に記載されるセレン、ヒ素系無機感光体があるが、該感光体ではセレン、ヒ素共に毒性が強く、環境衛生上有害であり、加工技術が難しくコスト高であり、しかも耐湿性が悪いなどの欠点を有している。

【0008】そこで無害で加工性が容易かつ低コストで、しかも耐湿性に優れた有機感光体の開発が進められており、中でも電荷発生物質を電荷発生物質に分担させ、電荷輸送機能を電荷輸送物質に分担させた機能分離型の有機感光体が優れている。このような有機感光体では、電荷発生物質及び電荷輸送物質の選択の自由度が大きく、希望する特性に照らして前記各機能を十分発揮できる物質を広い範囲から選択できるので、電子写真性能に優れて高感度、高耐久性の感光体の開発が期待され

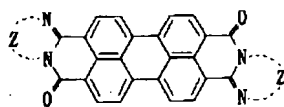
る。特に電荷発生物質の選択が重要であり、有力な電荷発生物質として、例えば特開昭50-70232号、特開昭58-144358号、特開昭60-196772号の各公報記載のビスアゾ顔料、特開昭55-11398号、特開昭58-182639号、特開昭64-17060号の各公報記載のフタロシアニン系顔料等が知られている。

【0009】

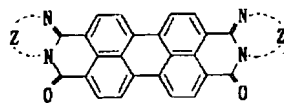
【発明が解決しようとする課題】しかしながら本発明者等の研究によれば、前記各顔料を用いた感光体の何れもが、赤外カットフィルターを併用した露光系を用いて例えば中速機又は高速機で像形成を行った場合感度不足となることが多かった。又、従来より有機感光体の高感度化の努力がなされているが、一般に高感度となる程繰り返し像形成の際の疲労劣化が多くなり、耐久性が低下することが知られており、高感度特性と高耐久性を共有する感光体の開発が要望されている。

【0010】前記複写画像の赤色部の欠落を防止するため露光光路中に設けられる赤外カットフィルターは種類が極めて多く、従来使用の赤外カットフィルターには長波長成分のみでなく、600nm以下の短波長側も相当量カットしてしまい、感光体の高感度を阻害するフィルターであるとか、700nm以上の長波長領域にカットされない領域を有し、赤色部の画像濃度が不足するようなフィルターが用いられるケースが多かった。

【0011】本発明は前記実情に鑑みて提案されたもの*
一般式〔I〕



一般式〔II〕



(式中Zは置換もしくは無置換の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【0014】さらに本発明の好ましい実施態様としては、前記カットフィルターの600nmにおける分光透過率が80%以上であり、680nmにおける分光透過率が50%以下である特性を有し、かつ更に好ましくは750nmにおける分光透過率が10%以下であるという特徴を有するものとされる。

【0015】前記特定構造のペリレン顔料を表す一般式〔I〕及び一般式〔II〕において、Zで表される2面の芳香族環の好ましい例としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、アントラキノ※

*であり、その目的とするところは、高感度かつ高耐久性の感光体を用いると共に、適正な長波長光カットフィルターを用いて画像形成を行い、原稿画像の赤色部の欠落がなく、高速での反復する画像形成においても高濃度、高画質が安定して得られる画像形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的は、導電性支持上に少なくとも下記一般式〔I〕及び／又は一般式〔I〕で表され、かつCu-K α 線に対するX線回折スペクトルのブラッグ角 2θ が $6.3\pm 0.3^\circ$ 、 $12.4\pm 0.2^\circ$ 、 $25.3\pm 0.2^\circ$ 及び $27.1\pm 0.2^\circ$ にピークを有すると共に、 $12.4\pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.65° 以上であり、かつ $11.5\pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有していない結晶型を有するペリレン顔料を電荷発生物質として含有する感光層を設けて成る感光体上に一様な帯電を付与した後、600nmにおける分光透過率が50%以上であり、680nmにおける分光透過率が50%以下であるフィルターを用いて光源光又は、光源光を原稿画像に照射して得た反射光の長波長成分をカットして得た光を用いて像露光を施し、前記感光体上に静電潜像を形成する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

【0013】

【化2】

※環等が挙げられ、特にベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましい。又、Zで表される前記芳香族環は置換されていてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アミノ基、カルバモイル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基などを挙げることができる。

【0016】以下本発明に好ましく用いられるペリレン顔料の具体例を化3に示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0017】

【化3】

例示 化合物 No.	Z	例示 化合物 No.	Z
A-1		A-12	
A-2		A-13	
A-3		A-14	
A-4		A-15	
A-5		A-16	
A-6		A-17	
A-7		A-18	
A-8		A-19	
A-9		A-20	
A-10		A-21	
A-11			

【0018】一般に高感度な感光体特性を得るためには第一にキャリア発生物質の微粒化された均一な塗布膜を得ることが必要である。すなわち分散微粒化工程でまず重要となるのはキャリア発生物質を微粒化することである。

【0019】分散微粒化を行うことにより結晶子サイズがある大きさ以下になるとX線回折スペクトルにおいて回折ピークのブロードニングとピーク強度の低下が起こる。本発明のペリレン顔料の ρ 型結晶はCu-K α 線に対するX線回折スペクトルにおいて $6.3 \pm 0.2^\circ$, $12.4 \pm 0.2^\circ$, $25.3 \pm 0.2^\circ$, $27.1 \pm 0.2^\circ$ のピークが特徴であるが、この他に $11.5 \pm 0.2^\circ$ に固有のピークが存在する。 ρ 型結晶を分散微粒化していくとピーク全体のブ

*ロードニングをみることができるが、特に本発明において重要であるのは、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピークの半値幅が 0.65° 以上になることであり、このようにブロードニングした $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピークによって $11.5 \pm 0.2^\circ$ のピークが埋もれてしまい、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ の領域にピークが認められなくなる必要がある。ただし、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピークの半値幅が 1.5° を越えると ρ 型結晶状態とはいえないくなる。

【0020】又、本発明のペリレン顔料の感光体特性はX線回折スペクトルにおけるピークの相対強度によって特徴づけられる結晶状態に依存する。該ペリレン顔料は、合成した段階では 6.3° 付近のピーク強度が最大である場合が多く、又、昇華したものでは $25 \sim 28^\circ$ のピー

ク強度が最大となる場合と 12.4° のピーク強度が最大となる場合がある。しかしこれらを有機溶媒中で分散微粒化すると各ピークの相対強度は変化し、したがって感光体特性が変化していくが、本発明の結晶はX線回折スペクトルの $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度が最大となるようにすることにより特に優れた感度特性を得ることができる。

【0021】すなわち本発明では ρ 型結晶の $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピークの半値幅が 0.65° 以上であり、かつ $11.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを示さない状態まで微粒化したうえで、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度が最大である状態が用いられる。

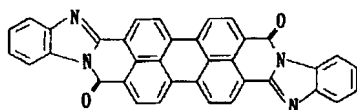
【0022】キャリア発生物質のこのような結晶状態を得るための方法は特に限定されないが、乾式粉碎法に見られるような電子写真画像の欠陥を防止するために最も優れた方法は、昇華精製したペリレン顔料を硫酸を用いてアシッドペースト処理（アモルファス化もしくは低結晶化）し、これを親和性の高い有機溶媒中でポリマーバインダを介在させながら穏やかに分散することによって結晶成長させながら目的の結晶状態にするものである。この方法においては均一な微粒化が達成され、又、機械的衝撃が小さいために結晶欠陥の導入による特性低下が避けられる。

【0023】一般式〔I〕又は〔II〕に対応する構造式（1）及び（2）のペリレン顔料（A-1）はペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物と α -フェニレンジアミンの脱水縮合反応によって合成できる。

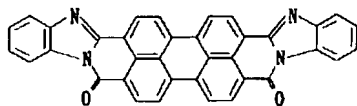
【0024】

【化4】

構造式（1）



構造式（2）



【0025】合成されたペリレン顔料は不純物を除去するために昇華精製にかけられる。昇華操作は1回から5〜6回程度の範囲で繰り返されるが、望ましくは2回以上の繰り返しを行う方がよい。昇華精製を行わないで塗布液を調製した場合は本発明の結晶状態を得ることが難しい。昇華して得られたペリレン顔料はX線回折スペクトルにおいてシャープなピークパターンを示し、結晶化度の高い状態であることが確認される。

【0026】昇華精製して得られた高結晶化度のペリレン顔料は硫酸を用いたアシッドペースト処理を行うことにより結晶化度の低い状態に変換される。すなわち濃硫

酸に溶解した後、その溶液を水もしくはメタノール等の貧溶媒にあけて析出させ、これをろ過、乾燥して低結晶性の微粒子粉末を得るものである。

【0027】アシッドペースト処理後の低結晶性粉末はペリレン顔料に対する親和性の高い溶媒中で適当な分散機を用いて分散処理が行われる。親和性の高い溶媒としては炭素数4〜8のケトン系溶媒もしくは炭素数4〜7の環状エーテル系溶媒もしくは炭素数2〜4のハロゲン化炭化水素溶媒が有用である。なかでも特に好ましい溶媒として、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジクロルエタン、トリクロルエタンを挙げることができる。又、この分散処理においては適当なバインダポリマーの存在によって良い結果を与えることができる。

【0028】特に望ましいバインダポリマーとしてはポリビニルピチラールやポリビニルホルマールなどのポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂、アクリル及びメタクリル共重合樹脂、シリコン樹脂、シリコン共重合樹脂、ポリスチレン、スチレン共重合樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0029】このような方法で得られた分散塗布液において本発明の特定の結晶状態が実現される。この方法においては昇華精製による高純度化が分散時の結晶状態調整に重要となっており、さらにこれを硫酸によるアシッドペースト処理によってアモルファス化し、分散処理の過程ではアモルファス状態（もしくは低結晶性の状態）から特定の溶媒効果によって結晶成長させており、このことによって従来とは全く異なった観点から本発明の特定の結晶状態を安定して得られるようにしたものである。

【0030】得られた分散塗布液を用いて感光体が作られる。感光体中において本発明の結晶状態が実現されているかどうかは感光体から剥離したペリレン顔料のX線回折スペクトルを測定することで確認できる。又、感光体塗布の過程においては結晶状態の変化は起きないので分散塗布液から溶媒を除去してX線回折スペクトルを測定しても確認となる。

【0031】これらのサンプルはCu-K α 線をX線源とした粉末X線回折測定装置によって測定され、ブラッグ角 2θ の関数として回折線強度分布が得られる。このとき試料量が十分な場合はピーク強度間の相対強度比は試料量によって変化しないが、試料量が少なくなると低角度側のピーク強度が相対的に大きくなる。したがって測定においてはピーク強度比が試料量によって変化しない程度に十分な量の試料を用いなければならない。

【0032】ここでのピーク強度は図1に示したように

ノイズを含んだベースラインレベルからの立ち上がり点 a と b を結ぶ線分と頂点 c からおろした垂線との交点 d を起点としたときの頂点 c までの高さ (線分 c d の長さ) で定義されるものとする。又、ピークの半値幅は点 d を起点として c d / 2 の高さの位置におけるピーク幅として定義される。

【0033】感光体の層構成は種々の形態が知られており、本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとるうるが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は図2(イ)～(ヘ)のよう10 な構成となる。(イ)に示す層構成は、導電性支持体1上に本発明に係るペリレン顔料から成る電荷発生物質を含有する電荷発生層2を形成し、これに電荷輸送物質を含有する電荷輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、(ロ)はこれらの電荷発生層2と電荷輸送層3を逆にした感光層4を形成したものである。(ハ)及び(ニ)は(イ)及び(ロ)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に接着層、バリア層などの中間層5を設けたものである。(ホ)の層構成は電荷発生物質を電荷輸送物質とバインダーを含有する層に分散した感光層4を導電性支持体上に形成したものであり、(ヘ)は(ホ)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。図2(イ)～(ヘ)の構成において、最表層にはさらに保護層を設けてもよく、又、電荷発生層2中に電荷輸送物質を含有していてもよい。本発明においては電荷発生層2上に電荷輸送層3を積層して成る負帯電性感光体とされるのが好ましい。

【0034】前記電荷発生層2は、例えば下記のようにして作成された塗布液を支持体1、或いは必要に応じて接着層若しくはバリア層などの中間層5を設けた上に塗布加工して得られる。30

【0035】①前記電荷発生物質を適当な溶媒に溶解した溶液、あるいは更に必要に応じてバインダー樹脂及び／又は電荷輸送物質を加え混合溶解した溶液。

【0036】②前記電荷発生物質をボールミル、サンドグラインダー等を用いて分散媒中で微細粒子(好ましくは粒径5 μ m以下、更に好ましくは1 μ m以下)とし、必要に応じてバインダー樹脂及び／又は電荷輸送物質を加え混合分散した分散液。

【0037】電荷発生層2の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール

ル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】又、少なくとも電荷輸送物質を含有する電荷輸送層3は上記電荷発生層2と同様に形成することができる。

【0039】電荷発生層2あるいは電荷輸送層3の形成に用いられるバインダー樹脂は任意のものをを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- 【0040】P-1) ポリカーボネート
- P-2) ポリエステル
- P-3) メタクリル樹脂
- P-4) アクリル樹脂
- P-5) ポリ塩化ビニル
- P-6) ポリ塩化ビニリデン
- 20 P-7) ポリスチレン
- P-8) ポリビニルアセテート
- P-9) スチレン-ブタジエン共重合体
- P-10) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
- P-11) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- P-12) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- P-13) シリコン樹脂
- P-14) シリコン-アルキッド樹脂
- P-15) フェノールホルムアルデヒド樹脂
- 30 P-16) スチレン-アルキッド樹脂
- P-17) ポリ-N-ビニルカルバゾール
- P-18) ポリビニルブチラール

これらのバインダー樹脂は単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0041】以上のようにして形成された電荷発生層2において、顔料とバインダー樹脂との混合割合は、該顔料とバインダー樹脂との重量比で100:1～1000とされ、ペリレン顔料の含有割合がこれより少ないと光感度が低く、残留電位の増加を招く。

【0042】又、電荷発生層2中に電荷輸送物質を含有する場合には、電荷発生物質と電荷輸送物質との割合は重量比で10:1～1000であることが好ましく、特に好ましくは10:1～100である。

【0043】形成される電荷発生層2の膜厚は、好ましくは0.01～10 μ mである。

【0044】又、前記のようにして形成される電荷輸送層3において、電荷輸送物質は電荷輸送層3中のバインダー樹脂100重量部当り20～200重量部が好ましく、特に好ましくは30～150重量部である。

【0045】又、形成される電荷輸送層3の厚さは、好

11

ましくは5~60 μ m、特に好ましくは10~40 μ mである。

【0046】本発明に用いられる電荷輸送物質としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル誘導体、ヒドラゾン化合物、ヒラゾリン誘導体、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベンゼン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられる。

【0047】前記電荷輸送層3に含有される電荷輸送物質としては、光照射時に発生するホールの感光体表面への輸送能力の外、前記本発明に係る特有のベリレン顔料から成る電荷発生物質との、組み合わせも考慮して選択されるのが好ましく、かかる電荷輸送物質としては、例えば特開昭58-65440号及び特開昭58-198043号公報記載のスチリル系化合物、特開昭58-134642号公報及び特開昭59-166354号公報に記載される環状ヒドラゾン化合物、特開昭57-67940号及び特開昭57-101844号公報に記載される鎖状ヒドラゾン化合物、特開昭57-148750号公報に記載されるカルバゾール系化合物又は特開昭64-32265号公報記載のジスチリル系化合物が挙げられる。

【0048】本発明に係る感光体に用いられる導電性支持体1としては、合金を含めた金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物や合金を含めたアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を塗布、蒸着あるいはラミネートして、導電性化された紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。接着層あるいはバリア層などの中間層5としては、前記バインダー樹脂として用いられる高分子重合体のほか、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアミドなどの有機高分子物質又は酸化アルミニウムなどが用いられる。

【0049】なお、本発明に係る感光体では電荷発生物質の電荷発生機能を改善する目的で感光層4中に例えば特開昭60-172044号公報等に記載される有機アミンを電荷発生物質の1倍以下、好ましくは0.2倍~0.005倍含有せしめることができる。又、感度向上、残留電位乃至反復使用時の疲労低減を目的として、電荷発生層2中に上記公報記載の電子受容性物質を電荷発生物質100重量部に対して0.01~200重量部、好ましくは0.1~100重量部含有せしめることができる。さらに又、必要により感光層を保護する目的で表面保護層を設けてもよい。

【0050】次に本発明の画像形成方法においては、露光光源として通常蛍光灯、白熱灯、好ましくは図3に示す如く発光波長特性を有するハロゲンランプが用いられるが、これらは何れも600nm以上の赤外領域に及ぶ長

12

波長成分を含んでいる。そのために前記長波長領域に感光波長域を有する前記本発明に係る感光体では赤画像を含む原稿画像を複写したとき前記赤画像部が欠落又は濃度不足を生ずると云う問題がある。

【0051】そこで本発明では像露光の光路中に光源からの光を特定波長域に限定する例えば図4の如く分光透過特性を有するフィルターを設け、該フィルターを介して680nm以下の波長成分を主成分とし、実質的に長波長成分を含まない光で像露光を行うようにしている。前記像露光は、好ましくは波長680nmの光強度が、光源光の680nmにおける波長成分の50%以下であり、波長750nm以上の波長成分が光源光の750nm以上の波長成分の10%以下となるように制限される。

【0052】前記光源光の長波長光カットフィルターは、例えば長波長成分をカットする染料をポリスチレン等の樹脂粉と共に射出成型機により板状に射出成型して得られる。前記染料としては、例えば特開昭62-10074号公報記載のナフトキノロン染料、特開昭63-81164号公報記載のアントラキノロン染料等が用いられる。しかし前記染料を用いたカットフィルターは耐光性に劣り、使用中褐色化して性能が劣化するので、好ましくは干渉フィルターが用いられる。

【0053】前記干渉フィルターは透明基板上にZnO、TiO₂、MgO、ZnS等の金属酸化物又は金属硫化物を $\lambda/4$ の層厚に複数層積層して蒸着又はスパッタリングして形成される。又、フィルター面積が小さくて済み、フィルター効果が優れていることから、通常光路中の結像レンズ面に前記干渉膜を形成したものが適している。

【0054】以下、前記感光体を用い本発明に係る長波長カットフィルターを用いた画像形成方法を説明する。

【0055】図5は本発明の画像形成方法を説明する画像形成装置の概要図であり、10は原稿台、11は赤、黒の原稿、12は像露光用光学系である。13及び14は固定原稿を速度Hで走行して光照射するハロゲンランプ等の光源及びミラーであり、15及び16はH/2の速度で走行するVミラーである。17は本発明に係る長波長光カット干渉膜を有する結像用レンズであり、該干渉膜に代えて干渉フィルター板19とすることもできる。前記本発明に係るフィルターにより制限された光は反射ミラー18により折曲げられ、像露光Lとして帯電器11により一様帯電が付与された感光体ドラム20上に像様に露光されて静電潜像が形成される。前記感光体ドラム20は感光層中に本発明に係るベリレン顔料を電荷発生物質として含有するものであり、通常前記感光層上には-400~-1000V程度の表面電位が付与され、前記長波長光成分が実質的にカットされた像露光が施されて静電潜像が形成され、該静電潜像は現像装置12により-50~-300VのDCバイアス26の印加下に現像されてトナー像が形成される。なお13は磁気ブラシ現像ローラ、14は攪拌装置、15はトナー補給用ホッパー、Tは二成分系現像剤である。

13

【0056】前記トナー像は給紙装置から給紙され、タイミングロール27によりタイミングを合せて供給された転写紙P上に転写極28の作用で転写され、分離極29により分離され、搬送ベルト30により定着装置31へと搬送され、定着後複写画像として排出される。

【0057】トナー像転写後の感光体ドラム20は除電器32により除電された後クリーニング装置33のクリーニングブレード34により清掃され、消去ランプ35により残留電荷が除去されて次の像形成に備えられる。

【0058】

【作用】以上説明した画像形成方法では、適正な長波長カットフィルターが用いられているため赤画像を含む原稿を用いた場合でも赤画像の欠落を伴わず、再現性に優れた複写画像が得られる。又、高感度、高耐久性の感光体が用いられているため例えばA4、60枚/分以上の高速複写を長期に亘り多数回繰り返して像形成を行っても疲労劣化がなく高画質で鮮明な複写画像が得られる。

【0059】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

【0060】(合成例)ベリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物39.2g、o-フェニレンジアミン32.4g、 α -クロルナフタレン800mlを混合し、260℃で6時間反応させた。放冷後、析出物をろ取りメタノールで繰り返し洗浄した。加熱乾燥して例示化合物A-1を合成した。

【0061】(昇華精製例)前記合成例により得られた例示化合物A-1は $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ torrの圧力下において500℃の加熱条件下で昇華精製を行った。揮発性の不純物はシャッターを用いて除去した。得られた精製結晶はもう一度同様の昇華処理を行ってさらに高純度化した。このようにして2回の昇華操作を経たものを例示化合物A-1の昇華品(SUB品)と称する。

【0062】(アシッドペースト処理例)前記例示物A-1の昇華品20gを600mlの濃硫酸に溶解した液をガラスフィルターでろ過した後、1200mlの純水中に滴下して

14

析出させた。これをろ取り純水で十分に洗浄してから乾燥させた。こうして得られたものを例示化合物A-1のアシッドペースト処理品(AP品)と称する。

【0063】(感光体1の作製)ポリアミド樹脂「CM-8000」(東レ(株)製)30gをメタノール900mlと1-ブタノール100mlとの混合溶媒中に投入し50℃で加熱溶解した。室温に冷却した後、この液を用いて、外径108mm、長さ462mmのアルミニウムドラム上に、浸漬塗布により厚さ0.5 μ mの中間層を形成した。次いで、ポリビニルブチラール樹脂「エスレックBLS」(積水化学(株))6gをメチルエチルケトン(関東化学(株)製)1000ml中に溶解し、更に電荷発生物質(CGM)として前記した方法により得られた例示化合物A-1のAP品28gを混合した後、直径1mmのガラスビーズ2000gと共にサンドミル(SG)を用いて15時間分散を行い、分散液1を得た。この液を用いて前記中間層上に浸漬塗布して厚さ0.3 μ mの電荷発生層(CGL)を形成した。

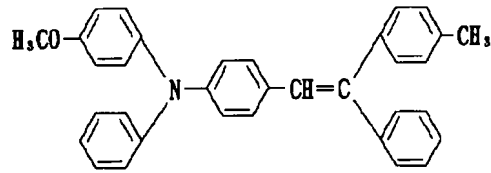
【0064】この時得られた分散液1をガラスプレート上に複数回塗布し、乾燥させることにより約200 μ m厚の乾固膜を作製し、Cu-K α 線を用いたX線回折スペクトルの測定を行ったところ、表1の如くブラッグ角 2θ が $6.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.3 \pm 0.2^\circ$ 及び $27.1 \pm 0.2^\circ$ にピークを有すると共に、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.86° であり、かつ $1.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを示さないことがわかった。その後電荷輸送物質(CTM)として下記構造の化合物T-1 200gとバインダーとして下記構造の重合体樹脂B200gとをジクロルメタン1000mlに溶解して得た塗布液を前記CGL上に浸漬塗布して20 μ m厚の電荷輸送層(CTL)を形成した。その後100℃で1時間加熱乾燥して中間層、CGL及びCTLを有する表2の感光体1(実施例1~4及び比較例1~3用)を得た。

【0065】なお前記分散液1を用いたときのX線回折スペクトル(XRD)を図6に示した。

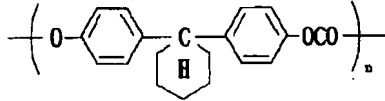
【0066】

【化5】

15
化合物 T-1 :



重合体樹脂 B :



重量平均分子量 $M_w=150,000$

【0067】(感光体2の作製)前記分散液1の溶媒メチルエチルケトンに代えて1,2ジクロルエタンを用いると共に、分散用サンドミルのガラスビーズ量を2500gとし、20時間分散して分散液2を得、該分散液2を用いてCGLを形成した他は感光体1と同様にして表2の感光体2(実施例5用)を得た。

*体1の場合と同様にして測定したところ、表1で示すように $12.4 \pm 0.2^\circ$ に最大のピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.94° であり、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを示さないことがわかった。

【0069】

20 【表1】

【0068】前記分散液2のX線回折スペクトルを感光*

分散液		C G M 結 晶 型 特 性			C G M 分 散 条 件		
No.	XRD	11.5° ピーク	MAX ピーク	半値幅 (12.4°)	仕 込	溶 媒	分 散
1	図6	○ (無)	○ (12.4°)	○ (0.86°)	例示化合物 (A-1) のAP品	メチルエチル ケトン	SG E-量2000g 15hr分散
2		○ (無)	○ (12.4°)	○ (0.94°)	例示化合物 (A-1) のAP品	1,2-ジクロ ルエタン	SG E-量2500g 20hr分散
3		○ (無)	○ (12.4°)	○ (0.68°)	例示化合物 (A-1) のAP品	テトラヒド ロフラン	SG E-量1500g 10hr分散
4		× (有)	○ (12.4°)	× (0.60°)	例示化合物 (A-1) のAP品	メチルエチル ケトン	US 5hr分散
5	図7	○ (無)	× (27.1°)	○ (0.68°)	例示化合物 (A-1) のSUB品	メチルエチル ケトン	SG E-量2000g 15hr分散

【0070】(感光体3の作製)前記分散液2の溶媒1,2ジクロルエタンに代えてテトラヒドロフランを用いると共に、分散用サンドミルのガラスビーズの量を1500gとし、10時間分散して分散液3を得、該分散液3を用いた他は感光体2と同様にして表2の感光体3(実施例6用)を得た。

【0071】前記分散液3のX線回折スペクトルを感光体1の場合と同様にして測定したところ、表1に示すように $12.4 \pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、該ピークの半値幅が 0.68° であり、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを有していないことがわかった。

【0072】(感光体4の作製)前記分散液1の分散手※50

※段であるサンドミルに代えて超音波分散(US)を用いて5時間分散した他は分散液1と同様にして分散液4を得た。該分散液を用いた他は感光体1と同様にして表2の感光体4(比較例4用)を得た。

【0073】前記分散液4のX線回折スペクトルを前記感光体1の場合と同様にして測定したところ、表1に示すように $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度が最大であり、該ピークの半値幅が 0.60° である外、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピークを示すことがわかった。

【0074】(感光体5の作製)前記分散液1の例示化合物A-1のAP品に代えて例示化合物A-1の昇華品(SUB品)を用いた外は分散液1と同様にして分散液

5を得た。該分散液5を用いた他は感光体2と同様にし
て表2の感光体5（比較例5用）を得た。

【0075】前記分散液5のX線回折スペクトルを前記
感光体1の場合と同様にして測定したところ、表1に示
すように $12.4 \pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有せず、 27.1
 $\pm 0.2^\circ$ に最大ピーク強度を有し、かつ $12.4 \pm 0.2^\circ$ のピー
クの半値幅が 0.68° であり、 $11.5 \pm 0.2^\circ$ に明瞭なピー
クを有していないことがわかった。なお前記X線回折ス
ペクトル（XRD）を図7に示した。

【0076】（静電特性評価テスト）U-BIX 5070（コニ
カ（株）社製）複写機に前記のようにして得た感光体ドラ
ム1～5を表2の順序で装着し、図5の光学系12の17又
は19の位置に、表3で示す分光透過率特性を有す干渉フ
ィルターF1～F7を表2の順序で組み込んだ改造機を
用い、実施例1～6及び比較例1～5の11種類の静電特
性テストを行った。なお前記静電特性テストは各種類
共、帯電及び露光を10万回ずつ、繰り返して行われた。
又、表3の干渉フィルターF1及びF2は19の位置に設け
られる干渉フィルター板であり、F3～F7は19の位置
に設けられる干渉レンズフィルター（この場合は干渉フ*20

*フィルター板17は不要）である。

【0077】前記静電特性テストは図5の現像装置22を
取りはずし、その位置に感光体の表面電位ピックアップ
プローブを配置し、転写、クリーニングの各装置を離間
し、帯電、露光を作動させて測定され、そのときの初期
と10万回繰り返し後の黒紙電位 V_B 、白紙電位 V_W 、残留
電位 V_R を表2に示した。

【0078】ここで言う黒紙電位とは反射濃度1.3の黒
紙原稿を用い、前記複写サイクルを実施したときの感光
体の表面電位を表し、白紙電位とは、反射濃度0.0の白
紙原稿を用いたときの感光体の表面電位を表す。

【0079】（画像評価テスト）感光体ドラム及び長波
長カットフィルター又は長波長光カットレンズを表2の
如く組み込んだ改造機を用い、表2の順序で赤画像、黒
画像、白画像から成る原稿を用い、 25°C 、60%RHの環境
下に10万回に亘り複写を行い、そのときの画質を評価
し、その結果を表2に示した。

【0080】

【表2】

実施様態	感光体No (分散液No)	カットフィルター	初 期 電 位			10万回後電位			画 質 等
			V_B	V_W	V_R	V_B	V_W	V_R	
実施例1	1	F 1	-752	-68	-14	-758	-80	-23	良好
実施例2	1	F 2	-761	-53	-12	-764	-75	-25	良好
実施例3	1	F 3	-758	-72	-18	-760	-83	-30	良好
実施例4	1	F 4	-755	-63	-20	-754	-90	-29	良好
実施例5	2	F 2	-763	-62	-18	-758	-88	-31	良好
実施例6	3	F 2	-756	-60	-20	-760	-85	-33	良好
比較例1	1	F 5	-748	-141	-60	-752	-192	-88	3万コピーで カブリ発生
比較例2	1	F 6	-752	-38	-18	-760	-75	-33	赤原稿 再現性不良
比較例3	1	F 7	-763	-138	-72	-760	-184	-115	4万コピーで カブリ発生
比較例4	4	F 2	-759	-143	-83	-750	-253	-120	2万コピーで カブリ発生
比較例5	5	F 2	-764	-173	-68	-749	-287	-145	初期から カブリ発生

【0081】

【表3】

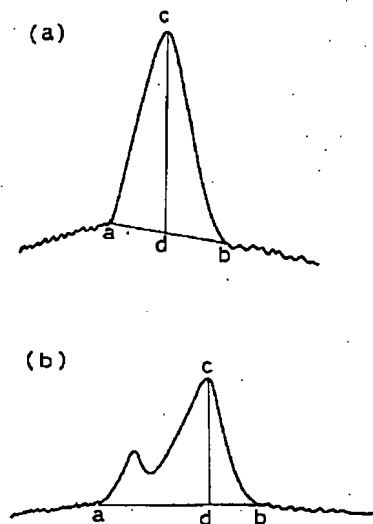
フィルターNo.	分 光 透 過 率 %		
	600nm	680nm	750nm
F 1	91.0	5.7	1.0
F 2	92.0	10.0	1.0
F 3	55.0	20.0	5.0
F 4	85.0	43.0	3.0
F 5	30.0	2.1	1.0
F 6	92.0	76.7	15.0
F 7	45.0	20.0	7.0

【0082】表2より実施例の画像形成方法では、感度及び残留電位特性が優れていて多数回の繰り返し使用で電位変化が少なく高耐久性であり、画質が優れており、特に赤画像の再現性も優れているが、比較例の画像形成方法では、感度及び残留電位特性が劣り、繰り返し使用で電位変化が大きく画像濃度低下及びカブリ増大がみられ、赤画像の濃度低下又は欠落もみられ、実用性に乏しいことが理解される。

【0083】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の画像形成方法によれば、高感度、高耐久性の感光体が用いられていることから、高速で長期繰り返し使用に耐え、終始高画質が安定して得られると共に像露光系に適性な長波長光カットフィルター又は長波長光カットレンズが用いられているため赤画像濃度不足又は欠落がなく画像再現性に優れている等の効果が奏される。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】ピーク強度、ピーク半値幅の定義を示す図。

【図2】(イ)～(ヘ)は本発明に係る感光体の断面図。

【図3】ハロゲンランプの発光波長特性を示す図。

【図4】長波長光カットフィルターの分光透過性を示す図。

【図5】本発明の画像形成方法を説明する画像形成装置の概要図。

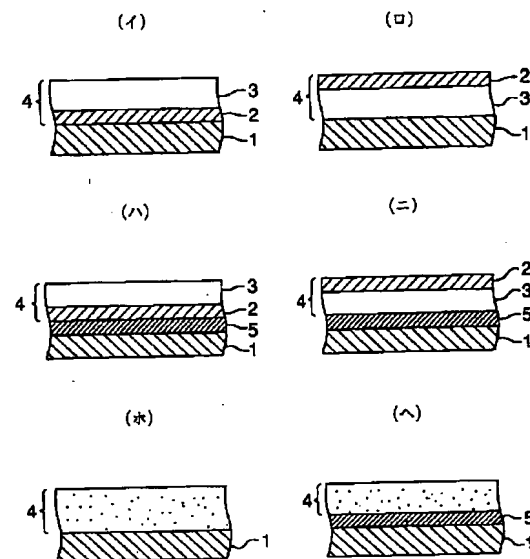
10 【図6】ベリレン顔料（本発明内）のX線回折スペクトル図。

【図7】ベリレン顔料（本発明外）のX線回折スペクトル図。

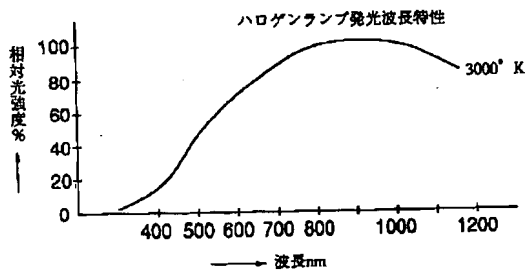
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 11 原稿
- 17 レンズ
- 20 長波長光カットフィルター
- 20 感光体ドラム
- 21 帯電器
- 22 現像装置
- 28 転写極
- 31 定着ロール
- 33 クリーニング装置
- L 像露光

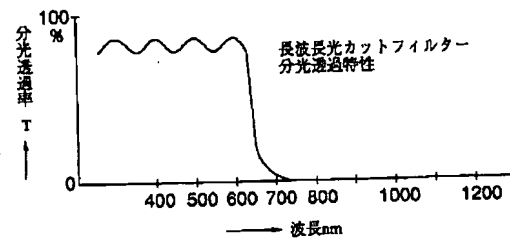
【図2】



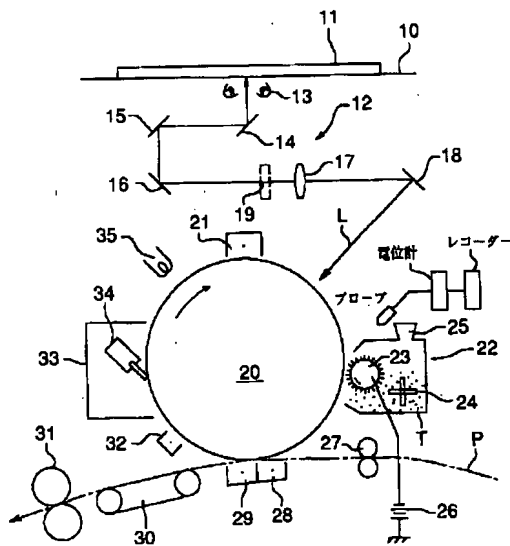
【図3】



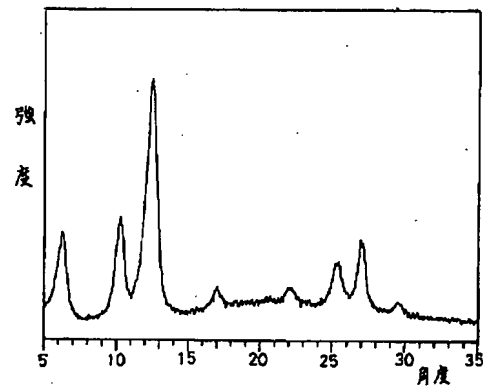
【図4】



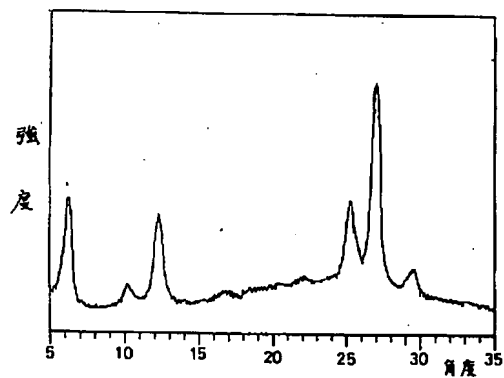
【図5】



【図6】



【図7】



[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L11: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 12, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-101296

DERWENT-WEEK: 199611

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Image formation by electrophotography - comprises uniformly electrifying photoreceptor having photosensitive layer on electrically conductive substrate and imagewise exposing using light source light

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

KONICA CORP

KONS

PRIORITY-DATA: 1994JP-0140362 (June 22, 1994)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 08006277 A](#)

January 12, 1996

012

G03G005/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 08006277A

June 22, 1994

1994JP-0140362

INT-CL (IPC): G03G 5/06; G03G 15/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08006277A

BASIC-ABSTRACT:

Image formation comprises the steps of uniformly electrifying a photoreceptor having photosensitive layer on an electrically conductive substrate and then image-wise exposing using a light source light obt'd. by cutting through a filter having spectral light transmission rate of more than 50% at 60nm and less than 50% of the same at 680nm or light obt'd. by cutting long wavelength component of the light source light and reflected light obt'd. by irradiating the original, so that an electrostatic latent image is formed on the photoreceptor. The photosensitive layer of the photoreceptor contains a perylene-type pigment of formula (I) or (II) having a crystalline form showing peaks of Bragg angle in X-ray diffraction spectrum against Cu-K alpha line at 6.3, 12.4, 25.4 and 27.1 degree (each has plus or minus 0.2 degree of tolerance), max. peak strength at 12.4 plus or minus 0.2 degree; more than 0.65 degree of half value of the max. peak and no obvious peak at 11.5 plus or minus 0.2 degree as charge generating material.

USE - The image formation is useful for preparing reproduction.

ADVANTAGE - The image formation has superior image reproductivity and gives image having no insufficient red image density.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/7

TITLE-TERMS: IMAGE FORMATION ELECTROPHOTOGRAPHIC COMPRISE UNIFORM ELECTRIC
PHOTORECEIVER PHOTSENSITISER LAYER ELECTRIC CONDUCTING SUBSTRATE IMAGE EXPOSE
LIGHT SOURCE LIGHT

DERWENT-CLASS: E23 G08 P84 S06

CPI-CODES: E25-E; G06-F06; G06-G07; G06-G18;

EPI-CODES: S06-A01A; S06-A03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D011 D019 D022 D023 D029 D040 E350 G010 G019 G100

H341 H342 H541 H542 H543 H602 H603 H608 H641 H642

J5 J522 J581 J582 L9 L941 L951 L999 M122 M129

M131 M139 M150 M210 M211 M212 M214 M231 M240 M272

M280 M281 M282 M283 M320 M412 M511 M520 M530 M531

M532 M540 M781 M903 M904 Q346 Q348 R043 W003 W030

W334

Ring Index

07663 09713 58791 58794 58802 58803 58810 58811 58812 58816

66475 66478 66481 66484 66486 66509

Markush Compounds

199611-B0001-U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-032437

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-084726

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)